

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-175732

(43)Date of publication of application : 21.06.2002

(51)Int.Cl.

H01B 12/10

(21)Application number : 2001-178444

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 13.06.2001

(72)Inventor : FUJIGAMI JUN
WATABE MICHIIKO

(30)Priority

Priority number : 2000295529

Priority date : 28.09.2000

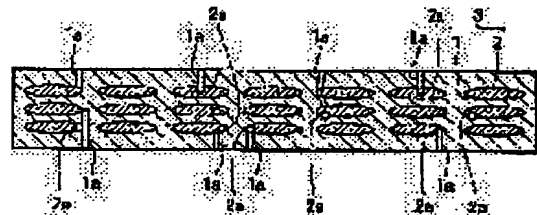
Priority country : JP

(54) OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE AND ITS USAGE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an oxide superconductive wire and its usage capable of preventing fracture of a filament by evaporative expansion of liquid nitrogen.

SOLUTION: A plurality of pin holes 1a is formed on a metal cladding material 1. A ratio of a total area S of the plurality of pin holes 1a in a surface of the metal cladding material 1 per unit length of a wire 3 to a surface area Sa11 of the metal cladding material 1 per unit length of the wire 3 is $\geq 1\%$.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-175732

(P2002-175732A)

(43) 公開日 平成14年6月21日 (2002.6.21)

(51) Int.Cl.⁷
H 0 1 B 12/10

識別記号
Z A A

F I
H 0 1 B 12/10

テ-マ-ト* (参考)
Z A A 5 G 3 2 1

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2001-178444 (P2001-178444)

(22) 出願日 平成13年6月13日 (2001.6.13)

(31) 優先権主張番号 特願2000-295529 (P2000-295529)

(32) 優先日 平成12年9月28日 (2000.9.28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 藤上 純

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(72) 発明者 渡部 充彦

大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電

気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 100064746

弁理士 深見 久郎 (外4名)

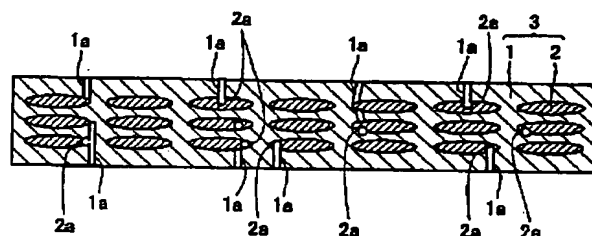
Fターム (参考) 5G321 AA01 BA01 CA09 CA30 CA41
CA48 CB08 DB18

(54) 【発明の名称】 酸化物超電導線材およびその使用方法

(57) 【要約】

【課題】 液体窒素の気化膨張によるフィラメントの破壊を防止できる酸化物超電導線材およびその使用方法を提供する。

【解決手段】 金属被覆材1には複数のピンホール1aが形成されており、線材3の単位長さ当りの金属被覆材1の表面積 S_{a11} に対する線材3の単位長さ当りの金属被覆材1の表面における複数のピンホール1aの総面積 S の比が1%以上である。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、かつ液体窒素に浸漬して使用される酸化物超電導線材において、

前記金属被覆材には複数のピンホールが形成されており、前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記金属被覆材の表面積 S_{11} に対する前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記金属被覆材の表面における前記複数のピンホールの総面積 S の比が 1% 以上である、酸化物超電導線材。

【請求項 2】 前記複数の超電導フィラメントの一部または全部には空隙が形成されており、複数の前記空隙には前記ピンホールと連続的につながる空隙が含まれている、請求項 1 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 3】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、かつ液体窒素に浸漬して使用される酸化物超電導線材において、

前記金属被覆材には複数のピンホールが形成されており、前記複数の超電導フィラメントの一部または全部には空隙が形成されており、複数の前記空隙には前記ピンホールと連続的につながる空隙が含まれており、

前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記ピンホールと連続的につながる前記空隙の総体積 V と、前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記金属被覆材の表面における前記複数のピンホールの総面積 S とは、前記酸化物超電導線材を表面温度の昇温速度が最大 h となる条件で使用するとき、

$$S/V > 10 \cdot h$$

の関係を満たすことを特徴とする、酸化物超電導線材。

【請求項 4】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、前記金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材であって、液体窒素中または固体窒素中で臨界電流以下の連続通電を行っている使用時ににおいて臨界電流値を超える過電流が 10 秒以内流れたときでも前記酸化物超電導線材の温度が 110 K 以下となる構成を有することを特徴とする、酸化物超電導線材。

【請求項 5】 前記金属被覆材の表面に、金属テープを貼り付けたことを特徴とする、請求項 4 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 6】 前記金属テープは、液体窒素温度での比抵抗が前記金属被覆材の比抵抗以下であることを特徴とする、請求項 5 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 7】 前記金属テープは、拡散接合によって前記金属被覆材と接合されていることを特徴とする、請求項 5 に記載の酸化物超電導線材。

【請求項 8】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを

備え、前記複数の超電導フィラメントの一部または全部は空隙を有し、かつ前記金属被覆材は表面に複数のピンホールを有している酸化物超電導線材について、前記酸化物超電導線材を液体窒素で冷却した後の昇温時に、前記酸化物超電導線材の温度をモニターすることで、前記酸化物超電導線材の温度の昇温速度 h を管理することを特徴とする、酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 9】 前記昇温速度 h の管理範囲が液体窒素の沸点 T_b (K) から $T_b + 15$ (K) の間であることを特徴とする、請求項 8 に記載の酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 10】 前記昇温速度 h の管理範囲が 77 K から 92 K の間であることを特徴とする、請求項 9 に記載の酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 11】 前記昇温速度 h は、前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記ピンホールと連続的につながる前記空隙の総体積 V と、前記酸化物超電導線材の単位長さ当たりの前記金属被覆材の表面における前記複数のピンホールの総面積 S とは、

$$h < S / (10 \cdot V)$$

の条件を満たすことを特徴とする、請求項 8 に記載の酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 12】 前記昇温速度 h は、 $h < 12$ (K/hour) の条件を満足することを特徴とする、請求項 11 に記載の酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 13】 前記酸化物超電導線材を液体窒素で冷却した後の前記昇温時の外部圧力は、絶対値で 0.1 MPa 以上であることを特徴とする、請求項 8 に記載の酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 14】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、前記金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材の使用方法であって、液体窒素中に浸漬した状態から前記酸化物超電導線材を急激に昇温させたときの上限温度が 110 K 以下であることを特徴とする、酸化物超電導線材の使用方法。

【請求項 15】 複数の超電導フィラメントと、前記複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、前記金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材の使用方法であって、液体窒素中に浸漬した状態から前記酸化物超電導線材を急激に昇温させたときの前記酸化物超電導線材の昇温開始から 110 K の温度までの昇温時間を 4 時間以上とすることを特徴とする、酸化物超電導線材の使用方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、酸化物超電導線材およびその使用方法に関し、具体的には線材の膨れによる超電導特性の低下を防止できる酸化物超電導線材およびその使用方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】たとえばビスマス系酸化物超電導材料を金属被覆することからなる多芯超電導線材を製造する場合、一般的には酸化物粉末を銀などの金属パイプに充填し、単芯材が作られる。その後単芯材が複数本束ねられて別の銀などの金属パイプに挿入されることで多芯構造が得られる。その多芯構造の母線に伸線、圧延などの加工を施し、テープ形状の線材にした後、熱処理することで超電導性を有する線材が得られる。

【0003】このような超電導線材においては、超電導部分の性能（臨界温度、臨界電流）が実用上重要とされるのはもちろんであるが、被覆する金属部の性能も欠かすことができない。金属被覆部の役割は以下のとおりである。

【0004】（1） セラミックである酸化物超電導材料を金属で被覆することにより可撓性を持たせる。

【0005】（2） 超電導部分の外的要因による性能劣化を抑える（つまり超電導部分を外的要因から保護する）。

【0006】（3） 電気的接触を良好にする。近年は（2）の役割に注目が集まり被覆材の改良がなされている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】金属被覆された酸化物超電導線材の外乱要因は2種類ある。1つは引張りや曲げの機械的応力によるものである。

【0008】もう1つは、冷媒の気化膨張による超電導部の破壊である。以下、そのことについて詳細に説明する。

【0009】酸化物超電導テープ線材の表面には微小なピンホールが存在している。この超電導テープ線材を長期間液体窒素に浸漬すると、そのピンホールを介して超電導テープ線材内部の空隙に液体窒素が浸入する。この状態から常温へ温度上昇させた場合、その温度上昇が大きいと超電導テープ線材内に浸入した液体窒素がテープ外に放出される前に気化して、超電導テープ線材内部の圧力が上昇し、超電導テープ線材が膨張する。この膨張の結果、フィラメントが破壊され、臨界電流密度の低下などの特性低下が生じる。

【0010】それゆえ本発明の目的は、液体窒素の気化膨張によるフィラメントの破壊を防止できる酸化物超電導線材およびその使用方法を提供することである。

【0011】

【課題を解決するための手段】本発明の1の局面に従う酸化物超電導線材は、緩やかな昇温を前提として用いられるものであり、複数の超電導フィラメントと、その複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、かつ液体窒素に浸漬して使用される酸化物超電導線材において、金属被覆材には複数のピンホールが形成されており、酸化物超電導線材の単位長さ当たりの金

属被覆材の表面積 S_{all} に対する酸化物超電導線材の単位長さ当たりの金属被覆材の表面における複数のピンホールの総面積 S の比が1%以上である。

【0012】本願発明者らは、液体窒素の気化膨張による線材の膨張を防止すべく鋭意検討した結果、金属被覆材の表面積に対するピンホールの総面積の比が1%以上であれば、上記線材の膨張を抑制できることを見出した。これにより、フィラメントの破壊が防止されて、臨界電流密度低下などの特性低下を防止することが出来る。

【0013】上記1の局面に従う酸化物超電導線材において好ましくは、複数の超電導フィラメントの一部または全部には空隙が形成されており、複数の空隙にはピンホールと連続的につながる空隙が含まれている。

【0014】内部に空隙を有し、かつ表面にその空隙とつながるピンホールを有する金属被覆されたテープ状の酸化物超電導線材は、昇温条件が適切でないと必ず昇温時に膨張し、特性劣化を引き起こす。この線材膨張現象は、線材内部と外部の間の圧力差により生じると考えられる。このとき、線材内部と外部の間の許容圧力差 ΔP_c と、昇温時の線材内部と外部の間の圧力差 ΔP とがわかり、 ΔP_c を越えないように線材表面のピンホールから窒素ガスを放出させることができれば線材の膨張を防止することができる。

【0015】たとえば、線材表面を覆う金属被覆材の強度が非常に大きければ、 ΔP_c を大きく設定することができる。ただし、通常は、銀または銀合金が被覆材料として用いられるため、 ΔP_c が10MPaを越えることはない。特に、許容圧力差 ΔP_c が、小さくしか設定できない場合には、線材表面のピンホールからの窒素ガス放出が起こり易いようにすることが重要である。そのためには、ピンホールと液体窒素が侵入する線材中の空隙が連続的につながっている必要がある。

【0016】本発明の他の局面に従う酸化物超電導線材は、複数の超電導フィラメントと、複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、かつ液体窒素に浸漬して使用される酸化物超電導線材において、金属被覆材には複数のピンホールが形成されており、複数の超電導フィラメントの一部または全部には空隙が形成されており、複数の空隙にはピンホールと連続的につながる空隙が含まれており、酸化物超電導線材の単位長さ当たりのピンホールと連続的につながる空隙の総体積 V と、酸化物超電導線材の単位長さ当たりの金属被覆材の表面における複数のピンホールの総面積 S とは、酸化物超電導線材を表面温度の昇温速度が最大 h となる条件で使用する時、 $S/V > 10 \cdot h$ の関係を満たすことを特徴とする。ここで、 S の単位は cm^2 、 V の単位は cm^3 、 h の単位は K/hour である。

【0017】本発明の他の局面に従う酸化物超電導線材によれば、上記関係を満たすことにより、線材の膨張を

抑制することができる。

【0018】本発明のさらに他の局面に従う酸化物超電導線材は、急激な昇温を前提として用いられるものであり、複数の超電導フィラメントと、複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材であって、液体窒素中または固体窒素中で臨界電流値以下の連続通電を行っている使用時において臨界電流値を超える過電流が10秒以内流れたときでも酸化物超電導線材の温度が110K以下となる構成を有することを特徴とする。

【0019】本発明のさらに他の局面に従う酸化物超電導線材によれば、使用時において10秒以内の瞬間的な臨界電流値を超える過電流が流れるような特殊な条件下でも酸化物超電導線材の温度を110K以下に抑えることが出来るため、特殊な条件下においても線材の膨張を防止することが出来る。

【0020】上記さらに他の局面に従う酸化物超電導線材において好ましくは、金属被覆材の表面に、金属テープが貼り付けられている。

【0021】上記さらに他の局面に従う酸化物超電導線材において好ましくは、金属テープは、液体窒素温度での比抵抗が金属被覆材の比抵抗以下である。

【0022】上記さらに他の局面に従う酸化物超電導線材において好ましくは、金属テープは、拡散接合によって金属被覆材と接合されている。

【0023】本発明の1の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法是、複数の超電導フィラメントと、複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、複数の超電導フィラメントの一部または全部は空隙を有し、かつ金属被覆材は表面に複数のピンホールを有している酸化物超電導線材について、その酸化物超電導線材を液体窒素で冷却した後の昇温時に、酸化物超電導線材の温度をモニターすることで、酸化物超電導線材の温度の昇温速度 h を管理することを特徴とする。

【0024】本発明の1の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的によれば、酸化物超電導線材の温度をモニターすることで、酸化物超電導線材の温度の昇温速度 h を管理するため、線材の膨張を防止することができる。

【0025】上記の1の局面に従う昇温温度が緩やかな場合の酸化物超電導線材の使用方法的において好ましくは、昇温速度 h の管理範囲が液体窒素の沸点 T_b (K) から $T_b + 15$ (K) の間である。

【0026】このように液体窒素の沸点から15Kまでの昇温速度を管理することにより、効果的に液体窒素の気化膨張による酸化物超電導体の特性劣化を防止することができる。

【0027】上記の1の局面に従う昇温温度が緩やかな場合の酸化物超電導線材の使用方法的において好ましくは、昇温速度 h の管理範囲が77Kから92Kの間であ

る。

【0028】これにより、効果的に液体窒素の気化膨張による酸化物超電導体の特性劣化を防止することができる。

【0029】上記の1の局面に従う昇温温度が緩やかな場合の酸化物超電導線材の使用方法的において好ましくは、昇温速度 h は、酸化物超電導線材の単位長さ当たりのピンホールと連続的につながる空隙の総体積 V と、酸化物超電導線材の単位長さ当たりの金属被覆材の表面における複数のピンホールの総面積 S とは、 $h < S / (10 \cdot V)$ の条件を満たす。ここで、 S の単位は cm^2 、 V の単位は cm^3 、 h の単位は K / hour である。

【0030】上記関係を満たすことにより、線材の膨張を抑制することができる。上記の1の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的において好ましくは、昇温速度 h は、 $h < 12$ (K / hour) の条件を満足する。

【0031】このように昇温速度を緩やかにすることにより、効果的に線材の膨張を抑制することができる。

【0032】上記の1の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的において好ましくは、酸化物超電導線材を液体窒素で冷却した後の昇温時の外部圧力は、絶対値で0.1MPa以上である。

【0033】このように液体窒素冷却後の昇温時に、外部圧力を0.1MPa以上とすることにより、大気圧中で昇温するよりも許容圧力差を大きく設定することができ、それによって線材の膨張を防止することができる。

【0034】本発明の他の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法是、急激な昇温を前提としたときの使用方法的であり、複数の超電導フィラメントと、複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材の使用方法的であって、液体窒素中に浸漬した状態から酸化物超電導線材を急激に昇温させたときの上限温度が110K以下であることを特徴とする。

【0035】本発明の他の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的によれば、酸化物超電導線材の上限速度を110K以下としているため、線材に膨張が生じることを防止することが出来る。

【0036】本発明のさらに他の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的は、急激な昇温を前提としたときの使用方法的であり、複数の超電導フィラメントと、複数の超電導フィラメントの表面を被覆する金属被覆材とを備え、金属被覆材が表面に複数のピンホールを有する酸化物超電導線材の使用方法的であって、液体窒素中に浸漬した状態から酸化物超電導線材を急激に昇温させたときの酸化物超電導線材の昇温開始から110Kの温度までの昇温時間を4時間以上とすることを特徴とする。

【0037】本発明のさらに他の局面に従う酸化物超電導線材の使用方法的によれば、酸化物超電導線材の昇温開始から110Kの温度までの昇温時間を4時間以上とし

7
ているため、瞬間的に昇温スピードが大きくなる場合でも、線材に膨張が生じることを防止することが出来る。

【0038】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について図に基づいて説明する。

【0039】図1は、本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の構成を概略的に示す断面図である。図1を参照して、本実施の形態の酸化物超電導線材3は、たとえばテープ形状を有しており、複数の超電導フィラメント2と、その複数の超電導フィラメント2の表面を被覆する金属被覆材1とを備えている。

【0040】金属被覆材1にはピンホール1aが複数個生じており、複数の超電導フィラメント2の一部または全部に空隙2aが生じている。この酸化物超電導線材3の単位長さ当りの金属被覆材1の表面積 S_{all} に対する酸化物超電導線材の単位長さ当りの金属被覆材1の表面における複数のピンホール1aの総面積 S の比が1%以上である。

【0041】また複数の空隙2aには、ピンホール1aと連続的につながる空隙2aが含まれている。この酸化物超電導線材3の単位長さ当りのピンホール1aと連続的につながる空隙2aの総体積 V と、酸化物超電導線材3の単位長さ当りの金属被覆材1表面における複数のピンホール1aの総面積 S とは、酸化物超電導線材3の表面温度の昇温速度が最大 h となる条件で使用する時、 $S/V > 10 \cdot h$ の関係を満たす。

【0042】なお、金属被覆材1はたとえば銀(Ag)ーマンガン(Mn)合金よりなっており、超電導フィラメント2はたとえばビスマス(Bi)系超電導材よりなっている。

【0043】次に本実施の形態の酸化物超電導線材の使用方法について説明する。本実施の形態の使用方法是、図1に示す酸化物超電導線材3は液体窒素に浸漬して使用される。この液体窒素により酸化物超電導線材3が冷却された後の昇温時に、酸化物超電導線材3の温度がモニタされる。このときの線材表面の昇温速度は緩やかであり、そしてそれにより、酸化物超電導線材3の温度の昇温速度 h が管理される。

【0044】その昇温速度 h の管理範囲は、液体窒素の沸点 T_b (K)から $T_b + 15$ (K)の間であり、具体的には77Kから92Kの間であることが好ましい。またその昇温速度 h は、 $12\text{K}/\text{hour}$ 未満の条件を満たすことが好ましい。また酸化物超電導線材3を液体窒素で冷却した後の昇温時の外部圧力は、絶対値で0.1MPa以上であることが好ましい。

【0045】上述した酸化物超電導線材3の構成および使用方法により、液体窒素の気化膨張による線材3の膨張を防止することができ、優れた超電導特性を得ることができる。

【0046】また、図1に示すような酸化物超電導線材

3が、液体窒素中から取り出されて急激に昇温されるときには、その昇温時の上限温度が110K以下となるように使用される。これにより、線材表面の昇温速度が瞬間的に速くなる場合においても、液体窒素の気化による線材の膨張を防止することが出来る。

【0047】また、図1に示すような酸化物超電導線材3が、液体窒素中から取り出されて急激に昇温されるときには、酸化物超電導線材3の昇温開始から110Kの温度までの昇温時間が4時間以上となるように使用される。これによっても、線材表面の昇温速度が瞬間的に速くなる場合においても、液体窒素の気化による線材の膨張を防止することが出来る。

【0048】また特殊な状況下(たとえば液体窒素中または固体窒素中での使用時に10秒以内の瞬間的な臨界電流値を超える過電流が流れるような状況下)での急激な昇温時においても、酸化物超電導線材3が110Kを超える温度とならないように構成されていれば、液体窒素の気化による線材の膨張を防止することができる。

【0049】このような状況下で110K以下の温度を保つためには、図2に示すように、純銀または酸化物分散強化型の銀に対して比抵抗が同等またはそれ以下の金属(たとえば銀など)からなる層4を酸化物超電導線材3(金属被覆材1)の表面に接触させた構成や、線材の母材比を3以上とした構成にする必要がある。また、層4と酸化物超電導線材3(金属被覆材1)とは、拡散接合で一体化させておくほうが、熱伝導度向上の面で好ましい。また、その層4は液体窒素温度での比抵抗が金属被覆材1の比抵抗以下であることが好ましい。なお、線材の母材比とは、線材の長手方向に直交する断面における母材(金属被覆材)の断面積に対する線材の断面積の比のことである。

【0050】

【実施例】以下、本発明の実施例について説明する。

【0051】(実施例1) 昇温が急な場合(数秒のオーダーで温度が変化する場合)

図1に示す断面構造を有する銀ーマンガン合金被覆のビスマス系超電導多芯線3を準備した。このビスマス系超電導多芯線3については、表1のサンプルCに示される3種類を準備した。これらの線材(長さ=1m×3本)について、超電導線材の表面の膨れの有無の観察と液体窒素浸漬前後の臨界電流値 I_c の測定とを行なった。

【0052】実験では、酸化物超電導線材3をSUS製巻き棒にソレノイド状に巻き付けて液体窒素中(大気圧)に1週間浸漬し続けた。この後、加圧・冷却ガス中で臨界電流値 I_c (30A)以上の電流を通电して急激な昇温(瞬時に10K以上の昇温)を行なった。この通电の際、冷却ガス圧力は、0MPa、0.2MPa、0.5MPaの3種類とした。通电の後に外観を調査した。

【0053】この外観調査の結果、サンプルCの3種類

のいずれについても、ガス圧を大きくするほど酸化物超電導線材3表面の膨れが抑制されることが確認された。

【0054】以上の試験から、昇温が急な場合には圧力に着目する必要があることが判った。

【0055】(実施例2) 昇温が緩やかな場合
図1に示すように内部に空隙2aを有し、かつ表面にその空隙2aとつながるピンホール1aを有する金属被覆されたテープ状の酸化物超電導線材3は、昇温条件が適当でないと必ず昇温時に膨張し、特性低下を引き起こす。

【0056】この酸化物超電導線材3の膨張メカニズムは明確に解明されているわけではない。本願発明者らは、以下のプロセスで酸化物超電導線材3の膨張が発生すると考えた。

【0057】(1) テープ状の酸化物超電導線材3にピンホール1aが存在する。→(2) 酸化物超電導線材3が長期間、液体窒素中に浸漬される。→(3) ピンホール1aを介して酸化物超電導線材3内部の空隙2aに液体窒素が浸入する。→(4) 酸化物超電導線材3が昇温される。→(5) 線材内部に液体窒素が残留する。→(6) 酸化物超電導線材3内部の圧力が上昇する。→(7) 酸化物超電導線材3に膨張が発生する。

【0058】このプロセスにおいては、酸化物超電導線材3内部と外部の間の許容圧力差 ΔP_{set} と、昇温時の酸化物超電導線材3内部と外部の間の圧力差 ΔP とがわかり、 ΔP_{set} を越えないように酸化物超電導線材3表面のピンホール1aから窒素ガスを放出させることができれば酸化物超電導線材3の膨張は抑制できる。たとえば、酸化物超電導線材3表面を覆う金属被覆材1の材料の強度が非常に大きければ、 ΔP_{set} を大きく設定することができる。

【0059】そこで、線材3の単位長さ当りのピンホール1aにつながる空隙2aの総体積 V と、線材3の単位長さ当りの線材3表面におけるピンホール1aの総面積 S と、液体窒素浸漬後の線材3の昇温スピード h との関係を以下のように考察した。

【0060】上記関係を考慮するにあたって、まず昇温スピード h の測温を線材3の表面にて行なうものとする。また線材3の表面温度と液体窒素の温度との差を ΔT とする。液体窒素が気体に変化したときの堆積膨張を α 倍(77K、大気圧中で α は約200)とする。定常状態に至るほど十分な期間、線材3を液体窒素中に浸し、液体窒素が線材3内部のピンホール1aに通ずる空隙2aのすべてを埋め尽くしたとする。この後、温度上昇によって空隙2aを埋めていた液体窒素がすべて気化するとする。この場合、ガスの総発生量 V_{gas} は、圧力がほとんど変化しないときには、 $V_{gas} = \alpha V$ となる。

【0061】また、線材3表面の温度上昇 h (K/hour)が緩やかで、液体窒素の気化が $\Delta T < 10$ K($\Delta T =$ 伝熱体(線材3)の温度-液体窒素の温度)でほぼ

完了すると考える。このときの液体窒素の気化は核沸騰に近い状態で起こると予想される。また核沸騰でのガス化が発生しているならば、 ΔT は最大約15Kとなる。

【0062】ここで、 ΔT 内では温度上昇が一定で、単位時間当りのガス発生量も一定と仮定すると、 $\Delta T = h \cdot t$ (t は時間)となり、 $t = t_0$ における $\Delta T_0 = 10$ 、 $V_{gas} = V_{all}$ とすれば、 $t_0 = 10/h$ となる。なお、 ΔT_0 とは時間 t_0 における線材3の温度から液体窒素の温度を差し引いた温度であり、 V_{gas} とは時間 t_0 における液体窒素の気化によるガス発生量である。

【0063】このガス発生量を時間の関数で表わすと、 $V_{gas}(t) = (\alpha V \cdot h / \Delta T_0) \cdot t$ となる。これにより、単位時間当りのガス発生量は、 $dV_{gas}/dt = \alpha V \cdot h / \Delta T_0$ である。

【0064】また、単位時間当りのピンホールからのガス放出量は、 $V_{out} = v \cdot S$ で表わせる。なお、 v は単位面積当りのガス放出速度である。

【0065】(単位時間当りのピンホールからのガス放出量) \approx (単位時間当りのガス発生量)の状態が実現していれば、線材3に膨張は発生しないはずである。このことより、 $v \cdot S \approx \alpha V \cdot h / \Delta T_0$ が成り立つ。そして v 、 α 、 ΔT_0 が条件によって大きく変化しないとすれば、線材3が膨張しない条件は、 $S / (V \cdot h) \approx K$ という形にまとめられる。なお、 K は定数であり、 $K = \alpha / (v \cdot \Delta T_0)$ である。

【0066】以上は、温度上昇が緩やかでかつ、圧力一定として考えた、非常に単純化したモデルである。実際の昇温では、前記モデルよりも、温度上昇パターン、圧力変化パターンは複雑であるが、この場合にも、前記パラメータ S 、 V 、 h の間には何らかの相関があると予想される。

【0067】以上より、 S 、 V 、 h を変化させて、 $S / (V \cdot h)$ と線材3の膨張の関係を調べれば、線材3が膨張しない条件が見出せると考え、この指針に基づいて S 、 V 、 h と線材3の膨張との関係を調査した。

【0068】(実施例3) 昇温が緩やかな場合(1時間のオーダで温度変化)

図1に示す断面構造を有する銀-マンガン合金被覆のビスマス系超電導多芯線3を表1に示す各サンプルA~Dについて準備した。計5種類のロットを作製し、それぞれの線材3の単位長さ当りの金属被覆材1表面におけるピンホール1aの総面積 S と、線材3の単位長さ当りのピンホール1aと連続的につながる空隙2aの総体積 V とを調査した。ピンホール1aの総面積 S は、線材3表面の拡大写真をコンピュータにて画像処理(2値化)し、線材3の単位長さ当りにおける全表面積中のピンホール1aの割合を計測することにより導いた。また空隙2aの総体積 V は、超電導フィラメント2のSEM写真から、空隙2a部のみを抽出して、全フィラメント2中の空隙2a部の割合を計算することにより導いた。

【0069】これらの線材3（長さ＝1m×5本×5サンプル）で膨れの有無と液体窒素への浸漬前後の臨界電流値 I_c の測定を行なった。実験では、線材3をSUS製巻き棒にソレノイド状に巻き付けて液体窒素中に1週間浸漬し続け、その後に所定のスピードで昇温した後、外観チェックを行ない、臨界電流値 I_c の測定を行なった。昇温スピードは、サンプルのまわりの液体窒素ガス温度を調整して行なった。温度はサンプルの表面温*

sample	S/S _{eff}	V/V _{eff}	h	S/Vh	フクレの有無	I_c 低下の有無
A	0.002	0.2	1	7	△	△
	0.002	0.2	10	0.7	x	x
	0.002	0.2	100	0.07	x	x
B	0.01	0.2	1	35	○	○
	0.01	0.2	10	3.5	x	x
	0.01	0.2	100	0.35	x	x
C	0.05	0.2	1	173	○	○
	0.05	0.2	10	17.3	○	○
	0.05	0.2	100	1.73	x	x
D	0.008	0.1	1	13	△	△
	0.008	0.1	10	1.3	x	x
	0.008	0.1	100	0.13	x	x

○：フクレ無し、 I_c 低下無し
 △：一部サンプルフクレ発生、一部サンプル I_c 低下
 x：全サンプルフクレ発生、全サンプル I_c 低下

【0072】表1の結果より、本願発明者らは、 S/S_{eff} が0.01以上（つまり1%以上）であれば、線材3表面の膨れを抑制でき、かつ臨界電流値 I_c の低下も抑制できることを見出した。つまり、ピンホール1aにつながる空隙2aが多いほど線材3表面のピンホール1aから窒素ガスの放出が起こりやすくなるため線材3表面の膨れが抑制され、それにより臨界電流値 I_c の低下も抑制されるものと考えられる。また、 $S/V \cdot h$ と膨れの有無についての関係を本願発明者らは見出した。つまり $S/V \cdot h$ が10以下では膨れが発生し、10以上では膨れがないことを見出した。また、サンプルの膨れと I_c には明確な相関があることも確認した。

【0073】なお、Sの単位は cm^2 、Vの単位は cm^3 、hの単位はK/hourである。

（実施例4）膨張の発生する温度（急激な昇温）液体窒素の気化による膨張が何Kで発生するかを調べることを目的に、歪ゲージと熱電対を取り付けた線材を、加圧した液体窒素中に浸漬した後に昇温し、昇温時の温度と歪ゲージの電圧とをモニタした。歪ゲージと熱電対との間隔は10mmとした。試験手順を以下に示す。

【0074】まず加圧液体窒素容器へ液体窒素を注入し、ヘリウム（He）ガスにて0.5MPaに加圧した。線材を液体窒素中に浸漬し、0.5MPaの圧力で液体窒素温度にて100時間以上保持した。その浸漬後に線材を大気圧に戻し、約50K/hourの昇温スピードにて昇温を行なった。その昇温中に、線材表面の温度と歪とを測定した。

【0075】110K近傍から歪ゲージ信号の大きな変化を観測し、かつ歪ゲージ近傍の素線表面に液体窒素気化による膨張を確認した。線材の110K近傍での信号

*度Tを熱電対で計測した。実験結果を表1に示す。

【0070】なお表1中の S_{eff} はサンプルの単位長さ当りの表面積を示し、 V_{eff} はサンプルの単位長さ当りの線材3中の非銀部（つまり金属被覆材1（母材）以外の部分）の体積を示している。

【0071】

【表1】

変化は液体窒素の気化による膨張に起因して発生したと考えられる。

【0076】（実施例5）膨張の生じない昇温上限温度（急激な昇温）

次に、液体窒素の気化による膨張を起こさずに何Kまでテープ線を使用できるかを調査した。

【0077】具体的には、液体窒素に浸漬させた線材を、瞬間的に引き上げて、所定の温度まで非常に速い昇温スピードで昇温し、その後速やかに液体窒素中に戻して、液体窒素の気化による膨張の有無を目視にて調査した。この結果、77Kから110Kまでの急激な昇温では、液体窒素の気化による膨張の発生は見られなかった。試験手順を以下に示す。

【0078】まず線材に熱電対を取り付けて開口容器内で大気中にて液体窒素に浸漬した。12時間浸漬した後、線材に液体窒素の気化による膨張が発生していないことを確認したうえで、線材を容器から取り出して所定の温度まで急激に昇温した。その後、線材をすぐに容器に戻して、液体窒素の気化による膨張が発生しているか否かを目視にて観察した。

【0079】線材のサンプルにはA～Eの5種類を用い、各サンプルにて昇温時の上限温度（昇温上限）を変えて、液体窒素の気化による膨張が発生していないかを確認した。代表的な昇降温のパターンを図3に示す。図3のグラフは1分間での温度変化を示しており、この図から瞬間的に昇降温が行なわれたことがわかる。

【0080】昇温の上限値と、77Kに温度を回復した後の液体窒素の気化による膨張の有無を表2にまとめる。

【0081】

【表 2】

	サンプルA	サンプルB	サンプルC	サンプルD	サンプルE
昇温上限	83K	98K	110K	113K	127K
昇温速度	100K/分	200K/分	300K/分	300K/分	500K/分
引き上げ 前膨れ	なし	なし	なし	なし	なし
77K 回復後	膨れなし	膨れなし	膨れなし	膨れ発生	膨れ発生

【0082】表2の結果より、急激な昇温を行なっても、昇温温度の上限が110K以下であれば、液体窒素の気化による線材の膨張が生じないことがわかった。

【0083】（実施例6）液体窒素の残留する温度次に、何Kの温度まで液体窒素が線材中に残っているかを調査した。試験手順を以下に示す。

【0084】まず線材に熱電対を取り付けて、開口容器内で大気中にて液体窒素に浸漬した。線材を液体窒素中に12時間浸漬した後、液体窒素を蒸発させた。液体窒素がなくなった後も、線材を容器中で自然昇温させた。自然昇温途中の所定温度で、線材に液体窒素の気化による膨張が発生していないことを確認したうえで、線材を容器から取り出して急激に昇温した。この急激な昇温中に、液体窒素の気化による膨張が線材に発生するかどうかを目視で観察した。

【0085】なお自然昇温時の昇温スピードは20~30K/hourであり、試験は複数の線材のサンプルを用いて行なった。

【0086】その結果、昇温の上限温度が110K以下では、窒素が液体の状態で線材中に残っていることがわかった。

【0087】ちなみに、図4に示す窒素の蒸気圧曲線から、110Kの温度での蒸気圧を見積もると約1.5MPaである。このため、110Kの温度レベルまで線材が液体窒素の気化による膨張を起こさずに保持されるためには、線材は少なくとも1.5MPa程度の圧力差に耐える必要があることがわかった。

【0088】（実施例7）線材の昇温試験
昇温試験を、加圧した液体窒素に対応した試験装置で行なった。サンプルは2.5mの長さの線材とした。試験手順を以下に示す。

【0089】まず線材のサンプルを入れた加圧液体窒素容器に液体窒素を注入し、ヘリウムガスにて0.5MPaに加圧した。0.5MPaの圧力・液体窒素温度で100時間以上保持した後、線材を大気圧に戻した。この後、線材を昇温し、室温に戻った後に外観調査を行なった。

【0090】試験の結果、110Kまでの昇温を4時間未満で行なうと液体窒素の気化による膨張が発生した（厚みの変化する部分が生じた）。一方、110Kまでの昇温を4時間以上かけて行なった場合、4時間の間には瞬間的に5K程度（12K/hourよりもはるかに

大きな昇温速度）の温度上昇があったにもかかわらず、液体窒素の気化による線材膨張は発生しなかった（厚さの変化がなかった）。また、110Kまでの昇温時間を0.5時間のように短くすると液体窒素の気化による膨張の発生率は高くなった。またこの条件では、さらに液体窒素の気化による膨張が顕著になった。

【0091】このことより、液体窒素中に線材を浸漬した状態から110Kまでの昇温を4時間以上かけてすることで、線材に液体窒素の気化による膨張が生じないことがわかった。

【0092】（実施例8）特殊な条件下での使用における膨張の発生

図1に示す構成を有し、幅が4mm、厚さが0.3mm、長さが1m、臨界電流値 I_c が50Aの超電導線材3を、液体窒素中に20時間浸漬した。線材3はクラフト紙で挟み断熱条件が良好となるようにした。また線材3の表面には熱電対を取り付けて温度をモニタした。浸漬の後、線材3に150Aの直流電流を1秒間通電した。このとき線材3には瞬間的に温度上昇が発生し、最高120Kまで上昇した。この線材3を1日かけて室温まで昇温し、表面を観察したところ、液体窒素の気化による膨張が発生していた。

【0093】次に、温度上昇を抑制することを目的に、幅4mm、厚さ0.3mm、長さが1m、臨界電流値 I_c が50Aの超電導線材に、図2に示すような幅が4mm、厚さが0.3mmの銀テープ4を貼り付けて一体化し、線材3の熱容量を大きくした。この線材3を液体窒素中に20時間浸漬した。線材3はクラフト紙で挟み断熱条件が良好となるようにした。また線材3の表面には熱電対を取り付けて温度をモニタした。浸漬の後、線材3に150Aの直流電流を1秒間通電した。このとき線材3には瞬間的に温度上昇が発生し、最高90Kまで上昇した。この線材3を1日かけて室温まで昇温し、表面を観察したが、液体窒素の気化による膨張は発生していなかった。

【0094】また、図3に示す線材3を液体窒素中に上記の条件で浸漬した後、線材3に150Aの直流電流を10秒間通電した場合にも、線材3の上限温度は110K以下であり、線材表面に液体窒素の気化による膨張は発生していなかった。

【0095】このことより、たとえば事故などの特殊な条件下において、線材に臨界電流値以上の電流が瞬間的

(10秒以下)に流れた場合でも、線材の熱容量を大きくするなどの処置を施すことにより、温度上昇を110 K以下に抑えることができ、それにより液体窒素の気化による膨張の発生を防止できることがわかった。

【0096】なお、上記においては事故時などの特殊な条件下においても膨張が生じないように銀テープ4を貼り付けた場合について説明したが、貼り付けるものは銀テープに限定されず、酸化物分散強化型の銀からなるテープであってもよく、またこれ以外に線材3と比抵抗が同等以上の金属であれば同様の効果が得られる。

【0097】また、金属テープを線材に貼り付けなくとも、線材の長手方向に直交する断面における母材(金属被覆材)の断面積に対する線材の断面積の比が3以上であれば上記と同様の効果を得ることができる。また、線材の母材比を3以上にするとともに、上記の金属テープが貼り付けられてもよい。

【0098】今回開示された実施の形態および実施例はすべての点で例示であって制限的なものではないと考えられるべきである。本発明の範囲は上記した説明ではなくて特許請求の範囲によって示され、特許請求の範囲と均等の意味および範囲内でのすべての変更が含まれるこ

とが意図される。

【0099】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の酸化物超電導線材およびその使用方法によれば、酸化物超電導線材の膨張を抑制でき、それによりフィラメントの破壊が防止されて、臨界電流密度低下などの特性低下を防止することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材の構成を概略的に示す断面図である。

【図2】 本発明の一実施の形態における酸化物超電導線材に金属テープを貼り付けた状態を示す断面図である。

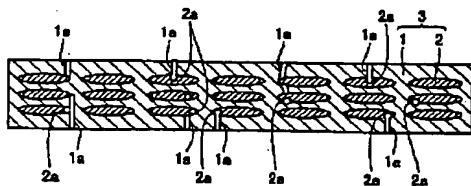
【図3】 本発明の実施例5における代表的な昇降温パターンを示す図である。

【図4】 窒素の蒸気圧曲線を示す図である。

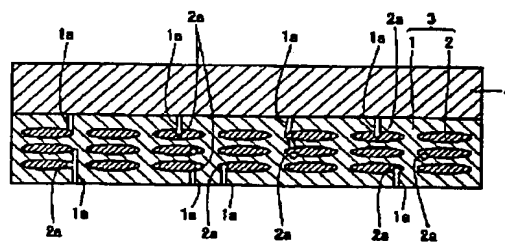
【符号の説明】

1 金属被覆材、1a ピンホール、2 超電導フィラメント、2a 空隙、3 酸化物超電導線材、4 銀テープ。

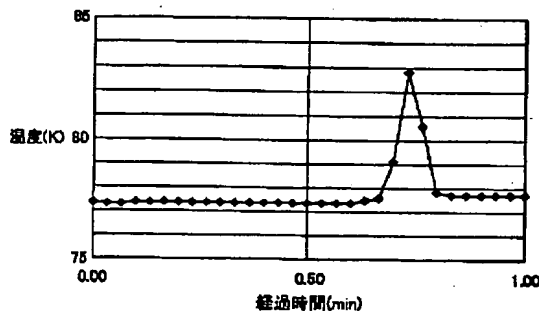
【図1】



【図2】



【図3】



【図4】

